

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-94255

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月12日

// G 01 N 27/12  
// G 01 N 27/06B-6843-2G  
A-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 油中ガスセンサ

⑮ 特 願 昭62-251311

⑯ 出 願 昭62(1987)10月5日

⑰ 発 明 者 向 井 貞 喜 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

⑱ 発 明 者 神 庭 勝 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

⑲ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

⑳ 代 理 人 弁理士 中沢 謹之助

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

油中ガスセンサ

## 2. 特許請求の範囲

絶縁性の基板の表面に、金属酸化物の薄膜を設け、その表面に互いに向かい合う一対の電極を形成することによってセンサ本体を構成し、前記センサ本体の表面を、ポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆し、更に前記センサ本体をガス透過性フィルムで覆ってなる油中ガスセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は油中に溶存している水素ガスの検知に好適な油中ガスセンサに関する。

(従来の技術)

周知のように変圧器、コンデンサ、リアクトルその他の油入電気機器においては、局部的にコロナ放電が発生するような異常或いは局部加熱により、絶縁油が分解されて水素ガスが発生することが知られている。したがって水素ガスを検出する

ことによって、電気機器の異常を、事故が発生する以前に検知することができるようになる。

従来ではこのような水素ガスの検出に、電気機器より絶縁油を採取し、これより溶存ガスを抽出し、これをガスクロマトグラフにより分析するようにしている。しかしこのような手段によると、電気機器の設置現場では分析できないし、またオンライン分析ができないなどの不便がある。

これを解決するために、絶縁性の基板の表面に水素ガスに反応して抵抗値が変化する金属酸化物の薄膜を設け、その表面に一対の電極を形成してセンサ本体を構成し、その表面をポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆して油中ガスセンサとし、これを油中に浸漬して使用するようにしたものが本発明者によって別途提案された。

これによればポリイミド樹脂が水素ガスを選択透過する特性を具備しているところから、これによって油中の水素ガスがこのポリイミド樹脂からなる薄膜を選択透過し、金属酸化物に反応して所要の水素ガスに反応するようになる。

しかしポリイミド樹脂からなる膜を被覆した場合、その膜が極めて薄いために、これを油中に浸漬したとき油がこの膜を透過してくることがあり、そのため透過してきた油と金属酸化物とが反応してしまうことがある。金属酸化物は表面が油に触れると、水素ガスに対するセンサ機能が消失してしまうので、油との反応を確実に防止することが肝要である。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明は油中に格納している水素ガスの測定に際して、金属酸化物とこれをポリイミド膜で被覆したセンサ本体を使用する場合でも、ポリイミド膜を透過してくる油によって金属酸化物が反応しないようにし、もって油中の水素ガスを正確に測定できるようにすることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明は金属酸化物とその表面に互いに向かい合う一対の電極を形成することによってセンサ本体を構成し、前記センサ本体の表面を、ポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆し、更に前記セ

- 3 -

で形成される。このようにしてセンサ本体4が構成されるが、更にこのセンサ本体4はポリイミド樹脂からなる薄膜5で被覆される。なお電極3にはリードが接続され外部に導出される。

センサ本体4はガス透過性フィルムたとえば、フッ素系樹脂からなるフィルムで覆うようにする。フッ素系樹脂は油を透過することがなく、また水素ガスその他のガスに対する透過係数が、ポリイミド樹脂よりも大きい。

したがってフッ素系樹脂のフィルムで覆っておくと、このフィルムによって油は確実に遮断されるとともに、このフィルムを透過してきたガスのうち、水素ガスはポリイミドからなる薄膜により選択透過し、金属酸化物は確実に水素ガスに反応するようになる。

これを第1図によって説明すると、6はたとえば圧入器のタンクで、その側壁の一部に窓7を開け、ここを蓋8で閉塞自在としておく。蓋8には支柱9を介してセンサ本体4を、タンク6の内部に入り込むように取り付けしておく。窓7の周縁の

- 5 -

ンサ本体をガス透過性フィルムで覆ってなることを特徴とする。

(実施例)

この発明の実施例を図によって説明すると、1はたとえばポリエチレンテレフタレートのような樹脂からなるフィルム状の基板(第2図、第3図参照、以下同じ。)、或いは $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ などの無機絶縁材料からなる基板、2は基板1の表面に設けられた金属酸化物からなる薄膜である。これはたとえば $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $VO_2$ 、 $InO_2$ その他の単体またはこれらのうちの2種以上の複合体が使用できる。

この種の金属酸化物類は、水素ガスによってその表面抵抗が変化するものとして知られている。なおこれらの金属酸化物の薄膜は、IVD法、IBS法、真空蒸着法、プラズマCVD法などによって適当に設けられる。

薄膜2の表面には互いに向かい合う一対の電極3が形成される。これは図のように樹型とするのが好ましい。電極3はたとえばAu、Pdなどによ

- 4 -

フランジ10を利用して、センサ本体4を覆うようにフッ素系樹脂からなる筒状のフィルム11を取り付ける。

具体的にはフィルム11を、筒状に丸めた金網12の内面に支持することによって保護するとともに、この金網12の基端をフランジ10の先端に溶接などによって固定する。金網12の先端は保護板13の内面に溶接などによって固定する。

フィルム11はパッキン14、押入部材15を介して、フランジ10、保護板13にビス16によって固定される。なお17はOリング、18はセンサ本体4からのリードに接続されるケーブル、19は防雨用のカバーである。

以上の構成によれば、タンク6内の油はフィルム11によって確実に遮断され、センサ本体4の周囲にまでは到達しない。しかし水素ガスその他のガスに対しては、このフィルム11は透過係数が大きいので、これらのガスは確実に透過してくる。

一方水素ガスに対してはポリイミド膜5は透過

- 6 -

係数が他のガスよりも大きいので、前記のようにフィルム 11 を透過してきたガスのうち、水素ガスがポリイミド膜 5 を選択透過して金属酸化物からなる薄膜 2 に接触して反応する。これによってその薄膜 2 の表面抵抗が、水素ガスの濃度に応じて変化する。したがってこの表面抵抗を電極 3 間の抵抗として検知することによって、水素ガスの濃度を知ることができるようになる。

なおフィルム 11 のためのフッ素系樹脂としては、4 フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニル共重合物、4 フッ化エチレン-6 フッ化プロピレン共重合物、4 フッ化エチレン-エチレン共重合物、4 フッ化エチレンなどが使用できる。

次にこの発明の実験例について説明する。厚さ 15  $\mu\text{m}$ 、50mm 平方のポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基板 1 の表面に、IVD 法により厚さ 1.0  $\mu\text{m}$  に金属酸化物である  $\text{SnO}_2$  の薄膜 2 を設け、この薄膜 2 の表面に Au によって樹状の電極 3 を形成して、センサ本体 4 を構成し、これにプラズマ重合法によりポリイミド膜 5 を約 1.0  $\mu\text{m}$  の厚

さに形成した。これを第 1 図に示すように変圧器内で、4 フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニル共重合物からなるフィルム 11 により覆うように設定した。

第 4 図は第 1 図のように水素ガスが溶存している変圧器の油中に浸漬して、そのときの水素ガス濃度に対する抵抗変化率（水素ガスと反応した後の抵抗値/反応前の初期の抵抗値）をグラフにした特性曲線である。これによれば水素ガス濃度に対して抵抗変化率は、ほぼ直線的に変化していることが判明する。

第 5 図は同じ油内の水素ガス濃度を、ガスクロマトグラフによって測定したときの測定値 A と、この発明によるガスセンサによって測定したときの測定値（油中濃度換算値）B との相関関係を示す特性曲線である。これによると水素ガス濃度が 50ppm 以上のとき、両測定値 A、B は互いにほぼ同じ値を呈するようになる。

以上の結果、この発明によるガスセンサによって水素ガス濃度を計測するとき、その濃度に対応

- 7 -

- 8 -

して感度よく抵抗が変化するとともに、これによる測定値は、ガスクロマトグラフによる測定値とほぼ匹敵する正確な値となることが理解される。

（発明の効果）

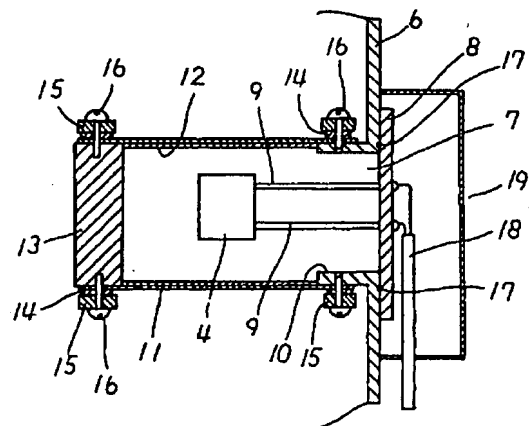
以上詳述したようにこの発明によれば、油中に溶存する水素ガス濃度の測定を、その測定対象の油の中に単に浸漬するだけの簡単な操作で可能となるし、しかも油の透過を確実に回避し、水素ガスに正確に反応させることができるようになるといった効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の実施例を示す断面図、第 2 図はセンサ本体の断面図、第 3 図は同正面図、第 4 図は抵抗変化率を示す特性曲線図、第 5 図は測定値の相関関係を示す特性曲線図である。

1…基板、2…薄膜、3…電極、4…センサ本体、5…薄膜、11…フィルム、

第 1 図



特許出願人 日新電機株式会社  
代理人 中沢 隆之助

- 9 -

—347—

